50678

МИНИСТЕРСТВО
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ОРЛОВА Е. Ю., ОРЛОВА Н. А., ЖИЛИН В. Ф.,
ШУТОВ Г. М., ЗБАРСКИЙ В. Л., ВИТКОВСКАЯ Л. И.

ОКТОГЕН

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Москва — 1970

МИНИСТЕРСТВО
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ОРЛОВА Е. Ю., ОРЛОВА Н. А., ЖИЛИН В. Ф.,
ШУТОВ Г. М., ЗБАРСКИЙ В. Л., ВИТКОВСКАЯ Л. И.

ОКТОГЕН

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ ДИПЛОМНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Москва — 1970

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 2
СВОЙСТВА ОКТОГЕНА 3
Физические свойства 3
Химические свойства 11
Термическая стойкость 12
Взрывчатые свойства . . . . . 1?
ПОЛУЧЕНИЕ ОКТОГЕНА 19
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВ\НИЯ ОКТОГЕНА И ГЕКСОГЕНА ИЗ УРОТРОПИНА 26
Схема Бахмана 26
Схема Эпштейна и Уинклера 29
Схема Райта 34
СТАБИЛИЗАЦИЯ И ОЧИСТКА ОКТОГЕНА 38
Стабилизация 38
Очистка 39
АНАЛИЗ ОКТОГЕНА 39
Качественное определение 39
Количественное определение 40
ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ОКТОГЕНА 40
ПРИМЕНЕНИЕ ОКТОГЕНА 42
ЛИТЕРАТУРА 44

ПРЕДИСЛОВИЕ

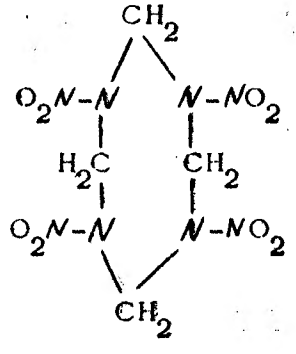
В настоящее время октоген привлекает особое внимание и как самостоятельное взрывчатое вещество, и как компонент твердого ракетного топлива. Изучением свойств октогена и разработкой рациональных методов его получения занимаются десятки лабораторий. Полученные результаты представляют значительный научный и практический интерес.

В этой небольшой брошюре собран и систематизирован материал, опубликованный в открытой иностранной печати, о свойствах, способах получения и областях применения этого интересного взрывчатого вещества. Рассмотрены также теоретические основы технологических процессов получения октогена и отражено состояние производства его за рубежом. Хотя новейшие сведения о промышленных способах получения октогена в литературе, по-видимому, отсутствуют, обширная патентная информация позволяет судить об общем направлении развития в этой области.

Брошюра предназначена, в первую очередь, для студентов-дипломников и может служить методическим пособием при выполнении дипломных проектов. Она будет полезна также химикам-органикам, работающим в области нитросоединений.

ВВЕДЕНИЕ

Октоген (циклотетраметилентетранитрамин, 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразациклооктан, октагидро-1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразин, HMX), молекулярный вес 269,17, высокоплавкое белое кристаллическое вещество, существующее в четырех кристаллических модификациях, впервые был обнаружен в 1911 г. Райтом /1,6/ и Бахманом /2/ и независимо от них в 1943 г. Фишером /3/ как примесь к гексогену, полученному уксусноангидридным способом. Содержание октогена в таком гексогене достигает 10%. Незначительные количества октогена содержатся также и в гексогене, полученном нитролизным способом /4/. Вполне понятно, что было необходимо знать свойства, а также условия образования октогена. Это особенно важно, потому что из четырех известных полиморфных форм октогена (по некоторым сточникам - пяти /2,5/) три метастабильны и обладают повышенной чувствительностью к механическим воздействиям. Необходимость удаления нестойких и более чувствительных полиморфных форм октогена вызывает дополнительные трудности при очистке гексогена полученного уксусноангидридным способом.



Долгое время октоген интересовал исследователей исключительно как вещество, сопровождающее гексоген. Однако в последние годы его начали широко изучать как самостоятельное взрывчатое вещество, т.к. октоген, обладая всеми положительными качествами гексогена, выгодно отличается от него более высокой термостойкостью, большей плотностью и, как следствие этого, лучшими взрывчатыми характеристиками.

Первое преимущество октогена позволяет использовать его в зарядах, подверженных воздействию высоких температур, например, при проведении взрывных работ в глубоких и сверхглубоких скважинах, в снарядах скорострельных автоматических пушек, в боеприпасах для сверхзвуковой авиации. Второе преимущество дает возможность существенно повысить плотность и эффектив-

ность применяемых взрывчатых материалов. Так, замена гексогена на октоген во взрывчатых смесях приводит к увеличению их скорости детонации, бризантности и мощности.

СВОЙСТВА ОКТОГЕНА

Физические свойства

Октоген плавится с разложением. Поэтому его температуру плавления определяют в специальном блоке при минимальном времени нагревания, необходимом только для прогрева и плавления образца. При определении по этой методике температура плавления октогена равна 278,5–280°С. По американским источникам /1,7,8/ температура плавления октогена, перекристаллизованного из нитрометана, составляет 276–280°С с разложением. Длительное нахождение образца при высоких температурах при обычных методах определения приводит к занижению температуры плавления вследствие разложения части октогена. Теплота образования октогена 17,1 ккал/моль /9,10/ – 17,92 ккал/моль /11/. Значения теплоемкости октогена при различных температурах /9,10/ приведены в табл.1

Таблица 1

Теплоемкость октогена при различных температурах

T°C	-75	0	25	50	75	85	90	100	150
Ср.кал/г°С	0,153	0,228	0,248	0,266	0,282	0,288	0,290	0,295	0,315

Мак Кроун /5,12/ обнаружил четыре кристаллические модификации октогена, стабильные при различных температурах от комнатной до температуры плавления и отличающиеся удельной плотностью, растворимостью, показателями преломления и чувствительностью к удару (таблицы 2,3 и 4). Взаимные превращения полиморфных форм октогена носят обратимый характер (табл.5).

Таблица 2

Свойства кристаллических модификаций октогена /1,7,12,13/

Свойства	Модификации			
	β, или I	α, или II	γ, или III	δ, или IV
Область существования, °С	до 115	от 115 до 156	около 156	от 156 до Тпл
Стабильность при комнатной температуре	стабильна	метастабильна	метастабильна	нестабильна

Продолжение

Свойства	Модификации			
	β, или I	α, или II	γ, или III	δ, или IV
Плотность кристаллов, г/см^3	1,98	1,87	1,82	1,78
Форма кристаллов	моноклинические массивные кристаллы	орторомбические игольчатые	моноклинические пластинчатые	гексогональные игольчатые
Относительная нечувствительность *	325	60	45	75

* Наибольшая величина отражает наименьшую чувствительность.

Ромбические кристаллы β-модификации имеют меньшую чувствительность, чем мелкие игольчатые кристаллы α, γ и δ-модификаций.

Таблица 3

Показатели преломления кристаллических модификаций октогена /6/

Показатель преломления	Модификации			
	II /α/	I /β/	III /γ/	IV /δ/
n_α	1,562	1,589	1,587	1,58
n_β	1,561	1,594	1,585	1,60
n_γ	1,72	1,73	1,666	1,74

Таблица 4

Общие кристаллографические характеристики полиморфных форм октогена /14/.

Модификация	a	в	c	β°	Число молей в решетке	d определено опытом	d вычислено
α /II/	15,4	23,89	5 913	-	8	1,84	1,839
β /I/	6,50	10,93	7,32	103,3	2	1,91	1,943
γ/III/	10,95	7,93	14,61	119,4	4	1,76	1,78
δ /IV/	7,66	-	32,49	-	6	1,80	1,786

На рис.1 и 2 приведены стереоструктуры молекул β и α-модификаций октогена, показывающие межатомные расстояния и углы между связями /14,15/.

Различные модификации октогена по данным Мак Кроуна /12/ и Райта /1,5,16/ приготовляют следующим образом (см.также способы получения октогена).

β, или I-модификацию получают при медленном охлаждении горячего насыщенного раствора октогена в ацетоне, уксусной кислоте, азотной кислоте, ацетонитриле или нитрометане.

Таблица 5

Время, необходимое для взаимных превращений полиморфных форм октогена при 25°С в различных растворителях /6/

Переход модификации	Растворители				
	CH_3NO_2	ацетон	50% ацетон	50% CH_3COOH	вода
α в β	60 мин	3 часа	8 часов	не меняется за 48 час.	не меняется за 100 часов
γ в β	10 мин	3 мин	2 часа	56 час.	100 часов
δ в β	0,5 мин	5 сек	4 мин	1 час	2 часа
δ в γ	10 мин	-	-	не меняется 10 часов	-

α, или П-модификация может быть приготовлена кристаллизацией из тех же растворителей, но при более быстром охлаждении. Обычно ее получают растворением β-модификации в горячей 30-70% азотной кислоте или кипящей 50% уксусной кислоте и последующим охлаждением раствора без перемешивания.

γ, или Ш-модификация может быть получена из тех же растворителей, что I и П, но при еще более быстром охлаждении. Для этого обычно раствор октогена в 50% уксусной кислоте в течение 5 мин, при интенсивном перемешивании охлаждают в ледяной бане до 20°С и выдерживают при этой температуре 1,5-2 минуты. γ-модификация может быть получена также отгонкой с водяным паром растворителя из горячего раствора октогена в насыщенном водой циклогексаноне.

δ, или IУ-модификацию получают нагреванием β-модификации октогена до 180°С или кристаллизацией октогена из растворителей, в которых он слабо растворим, таких как уксусная кислота или трис-/β-хлорэтил/фосфат, при выливании растворов небольшими порциями на лед.

Кристаллические модификации могут быть получены также

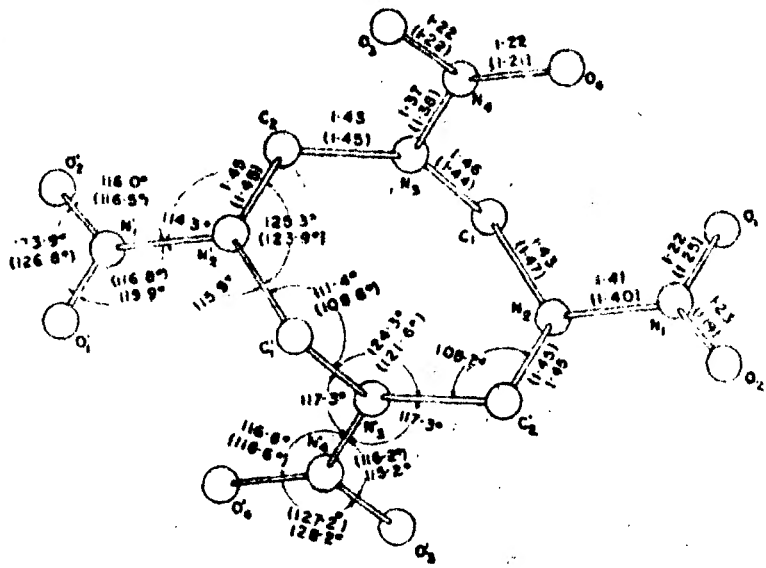
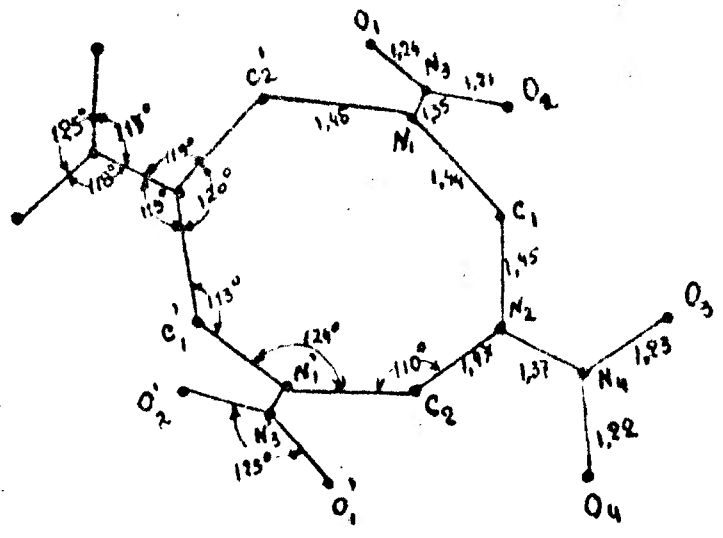


Рис.1. Стереоструктура молекулы β-модификации октогена. Межатомные расстояния в Å. Значения в скобках даны по ЕР /15/



Рис,2. Стереоструктура молекулы α –модификации октогена. Межатомные расстояния в Å

при нагревании октогена до определенной температуры. Например, β-модификация превращается в α-модификацию выше 102–101,5°С, а в γ – выше 160–164°С; γ-метастабильна до 160–161°С и при повышении температуры до точки плавления образуется δ-модификация (см.также табл.1).

По данным /12/ модификации α, β и γ при температурах выше 150°С переходят в δ-форму. Однако эти данные полемичны /12,17/. Более детальная информация о приготовлении полиморфных форм октогена дана в работах /18,19,20/.

Райт с сотрудниками /16/, подвергнув все кристаллические модификации октогена рентгеноструктурному анализу, а также изучив их ИК-спектры и диэлектрические константы, пришли к выводу, что полиморфы октогена являются клеточно-решетчатыми конформационными модификациями. Конформации молекул октогена I, II и III-модификаций имеют различное пространственное построение. /см. стр.9/.

Сатон /21/ показал, что в кристаллах октогена существуют водородные связи (CH...O).

Октоген практически не растворим в метиловом, этиловом, изобутиловом, изоамиловом спиртах, в бензоле, толуоле, ксилоле, серном эфире, плохо растворим в дихлорэтане, анилине, нитробензоле и диоксане. В воде при 15–20°С растворяется около 0,003%, при 100°С около 0,02%. Ниже приведены значения растворимости октогена в различных растворителях при 25°С /1/;

в г на 100 г раствора:

ацетонитрил	– 1,08
диметилформамид	– 4,4
дихлорэтан (при 70°С)	– 0,125
метилэтилкетон	– 0,46
нитробензол	– 0,120
Нитрометан	– 0,778
нитроэтан	– 0,172
триэтилфосфат	– 1,75
уксусная кислота	– 0,0375
этилацетат	– 0,02
этилбромид	– 0,02

в г на 100 мл раствора:

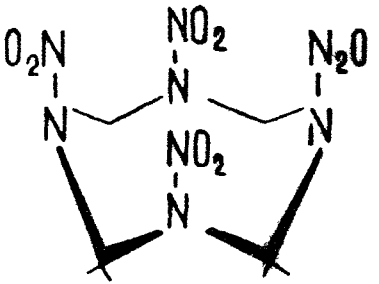
ацетон	– 2,2
бутиролацетон	–21
метилизобутилкетон	– 1,8
нитрометан	– 1,1
циклогексанон	– 5,2
циклопентанон	– 1,3

в г на 100 мл растворителя:

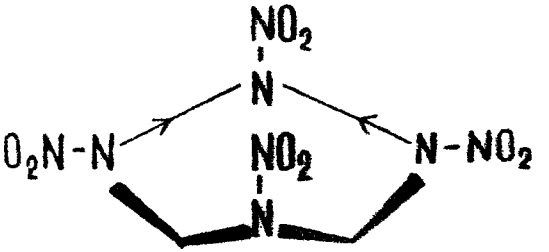
диоксан	– 0,144
хлороформ	– 0,003
четыреххлористый углерод	– 0,002

Зависимость растворимости октогена в некоторых растворителях от температуры приведена в табл.6 и на рис.3.

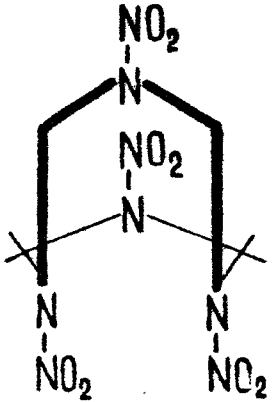
Октоген не гигроскопичен (гигроскопичность при 30°С и относительной влажности 95% равна 0,0%). Исследованы также абсорбционные свойства октогена по отношению к воде /22/ и бромистому стеарилтриметиламмонию /23,24/ с облучением и без облучения. Установлено, что гамма-облучение, особенно в присут-



ОКТОГЕН I (P_A 28.7 сс)



ОКТОГЕН II (P_A 21,2 сс)



ОКТОГЕН III (P_A 5,3 сс)

Пространственное построение конформаций молекул октогена I, II, и III –модификаций.

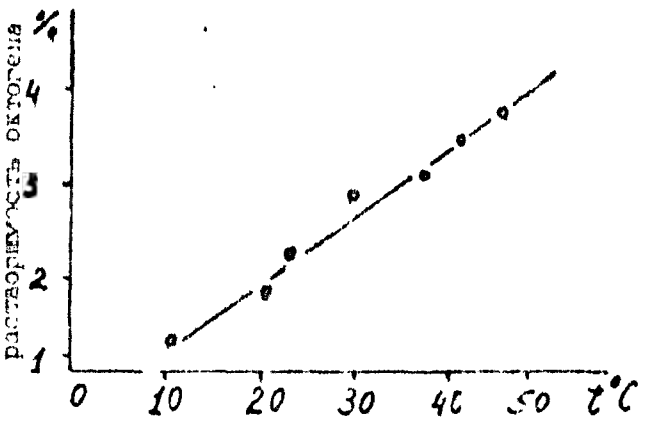


Рис. 3. Растворимость октогена в ацетоне

ствии паров воды, увеличивает поверхностную активность γ-модификации октогена.

Таблица 6

Растворимость октогена в некоторых растворителях

Температура, °С	Растворимость, %			
	ацетон	бутилацетат	анилин	мононитротолуол
22	2,10	2,10	0,14	-
27	2,65	-	0,35	-
37	3,52	-	-	-
44	4,0	0,38	-	0,80
56	4,13	-	0,49	1,23
60	-	0,57	-	-
68	-	-	0,67	-
78	-	-	0,89	-
83	-	-	1,05	-
90	-	-	1,19	-
99	-	-	1,38	-
104	-	0,88	2,00	1,98

Химические свойства

В химическом отношении октоген сравнительно малоактивное соединение. При хранении на свету он практически не изменяется. Вода, 1%-ные растворы азотной и серной кислот при кипячении в течении шести часов практически не разлагают октоген. Концентрированная серная кислота разлагает октоген несколько медленнее, чем гексоген. Щелочной гидролиз типичный для вторичных аминов /25/ у октогена протекает значительно быстрее. Так, при длительном кипячении октогена в 1% растворе соды он полностью разлагается. При обработке октогена раствором щелочи в водном ацетоне происходит гидролиз со скоростью меньшей, чем скорость гидролиза гексогена в сравнимых условиях. Энергия активации гидролиза гексогена равна 14 ккал/моль, а октогена - 25 ккал/моль. Это различие в скоростях гидролиза использовано /26/ при разработке метода анализа смесей октогена и гексогена. Точность определения до ±0,2%.

Октоген дает молекулярные комплексы со многими соединениями. С диметилформамидом он образует стабильный молекулярный комплекс (1:1), имеющий характерные абсорбционные, оптические, кристаллографические и колориметрические характеристики /27,28/. Предполагаемое наличие водородной связи в комплексе октоген-диметилформамид при исследовании спектрометрическим методом с заменой водорода на дейтерий не подтвердилось /27/.

Силг /29/ изучил 10 комплексов октогена с различными азотсодержащими органическими соединениями рентгеноструктурным и дифференциальнотермическим методом, а также с помощью ИК-спектроскопии.

В работе /30/ приведены данные о новых молекулярных комплексах октогена с диметилацетамидом (ДМА), γ-бутиролактоном (BL), N-метил-2-пирролидоном (NMP) и циклопентаноном (CP). Комплексы испытаны в природной печи, изучены методом ДТА и определена их чувствительность к удару (навеска 40 мг между двумя роликами на наждачной бумаге и без нее). Данные приведены в табл.7.

Таблица 7

Некоторые свойства комплексов октогена

Комплекс	Чувствительность, высота падения груза 2,5 кг, при которой происходит 50% взрывов		Теплота разложения, ккал/ моль
	с бумагой	без бумаги	
HMX	27	37	-
HMX/ДМА	137	311	/50% β+50% δ/ - 3,2
HMX/BL	208	300	β - 2,5
HMX/NMP	311	3 взрыва из 22 при 320	смесь больше β, чем α - 2,2
HMX/CP	264	взрывов нет	0,7

Термическая стойкость (31-45)

Октоген значительно более стоек, чем гексоген. При нагревании в вакууме 5 г образца в течение 40 час. октоген и гексоген образуют газообразных продуктов при 120°С 0,4 $см^3$ и 0,9$см^3$, а при 150°С - 0,6 $см^3$ и 2,5 $см^3$ соответственно /1/.

По данным Робертсона /31,32,33/, изучавшего разложение октогена и гексогена выше их температуры плавления, разложение обоих веществ протекает по закону первого порядка. Для гексогена период полураспада при 213°С составляет 410 сек, а при 299°С - 0,25 сек. Для октогена эта величина при 271°С составляет 16 сек, а при 314°С - 0,45 сек. Смесь гексогена с 25% октогена разлагается с такой же скоростью, как один гексоген. Энергия активации распада для октогена составляет 52,4ккал/моль,

$\lg B=19,7$. Исходя из анализа газообразных продуктов, полученных за 2 мин. при 280°С, предложено следующее уравнение реакции разложения:

$$C_4H_8N_8O_8 \longrightarrow 0,95NO + 1,51N_2O + 1,16N_2 + 0,57CO$$

Исследование термического распада октогена и гексогена в растворе (растворитель - динитробензол) и в твердом состоянии при температурах 150-230°С (ниже температур плавления) показало, что в жидком состоянии скорость распада обоих соединений больше, чем в твердом. В растворе и в твердом состоянии октоген разлагается медленнее, чем гексоген. Определение температурной зависимости скорости распада дало коэффициенты уравнения Аррениуса E и B для твердого октогена и октогена в растворе 37,9 ккал/моль и $10^{11,2}$ сек$^{-1}$ и 44,9 ккал/моль и $10^{16,0}$ сек$^{-1}$ соответственно.

Масс-спектрометрическое определение состава газообразных продуктов разложения β-модификации /36/ показало, что механизм реакции и состав продуктов изменяются в трех температурных интервалах: 220-245°С, 245-270°С и выше 270°С. Удаление газообразных продуктов разложения не влияет на индукционный период.

Некоторые данные о влиянии способа очистки на термическую стойкость октогена приведены /28,37/. Показано, что применение в качестве растворителя диметилформамида, склонного к образованию молекулярного комплекса с октогеном, приводит к увеличению его стойкости и к некоторому повышению точки плавления (рис. 4). Заметное снижение стойкости октогена после повторной перекристаллизации из ацетона авторы объясняют превращением его в другую полиморфную форму. Обработка октогена окисью и двуокисью азота, а также гамма-облучение вызывают увеличение скорости термического разложения /24/, что, по мнению авторов, связано с образованием термически неустойчивых поверхностных комплексов.

Облучение октогена, содержащего примесь гексогена, приводит к существенному понижению его температуры плавления /38/, однако для чистого октогена подобное явление не наблюдали /39/.

Исследование скорости термического разложения октогена и его смесей с тротилом (рис. 5 и 6) показало, что разложение октогена, подобно гексогену, описывается уравнением первого порядка /40/.

При нагревании октогена в широкой печи разложение наступает при 280°С (рис.7); по данным термографических исследований он начинает разлагаться при 260°С /41,42/, смеси октогена с тротилом менее стабильны, чем каждый из компонентов /42/.

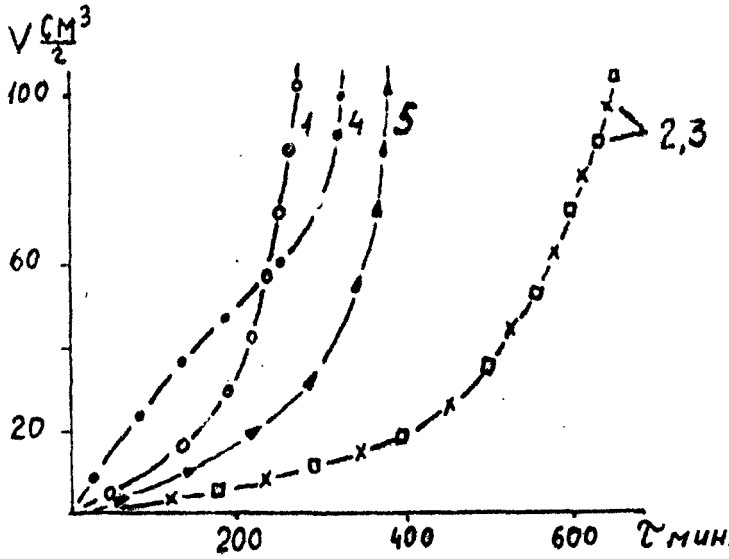


Рис. 4. Термическое разложение октогена при 215°С: 1 – исходный октоген; 2 – октоген, перекристаллизованный из диметилформамида; 3 – октоген, трижды перекристаллизованный из диметилформамида; 4 – продукт, выделенный из маточного раствора диметилформамида; 5 – октоген, перекристаллизованный из диметилформамида, а затем из ацетона

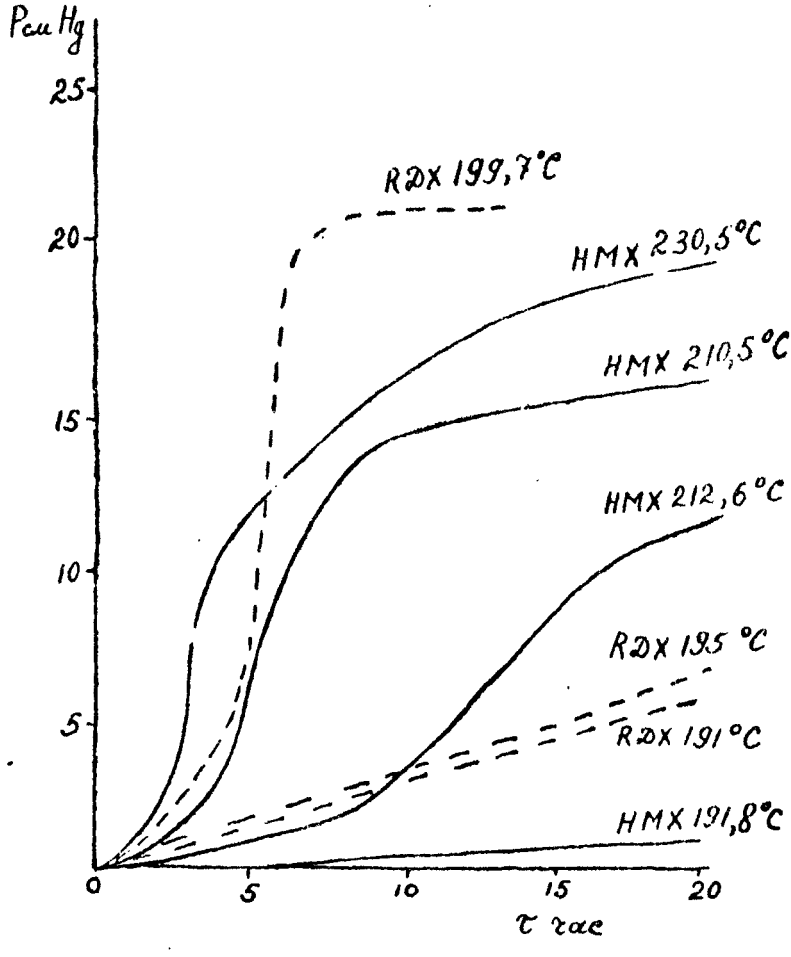


Рис. 5. Манометрические кривые разложения октогена и гексогена

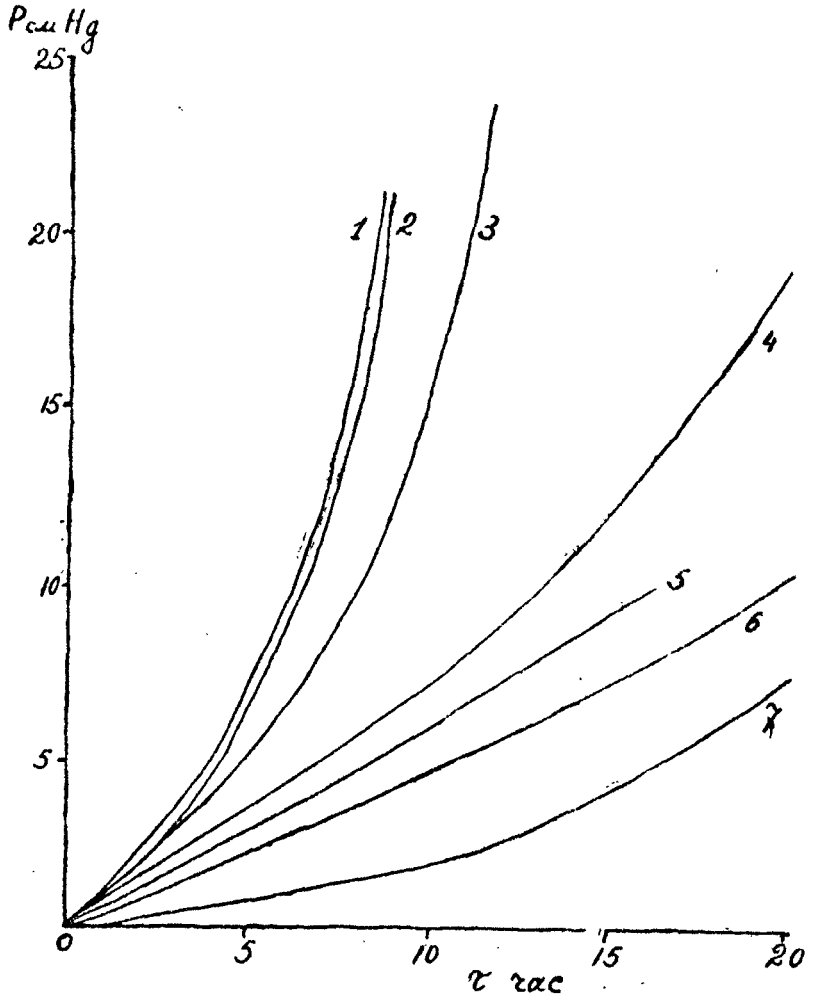


Рис. 6. Манометрические кривые разложения различных смесей октогена с тротилом с постоянным содержанием октогена (0,25 г. при 187,3 – 183,5°С)

Было проведено исследование термической стойкости октогена, содержащего добавки нитроцеллюлозы, трис(β-хлорэтил)фосфата, дифениламина, и показано, что состав газообразных продуктов разложения зависит от взаимодействия между компонентами в конденсированной фазе /44/.

Результаты изучения влияния температуры на задержку вспышки октогена /43/ приведены в табл.8.

Таблица 8

Температура, °С	350	342	333	314	308		280	275
Задержка вспышки, сек	1,7	1,9	2,2	3,3	4,2	5,3	10,0	12,3

По другим данным /11/ температура вспышки октогена 337°С, однако он не испаряется при падении в медную пробирку нагретую до 360°С /45/.

Взрывчатые свойства

Расчетная теплота взрыва октогена составляет 1356 кал/г (вода-жидкость) и 1222 кал/г (вода-газ).

Теплота сгорания 2255-2362 кал/г /9,10/.

При определении бризантного действия октогена по песчаной пробе было получено 54,4 - 60,4 г измельченного песка, вместо 48 г для тротила. Мощность взрыва измеренная в баллистической мортире составила 150%, а в бомбе Трауцля 145% от мощности ТНТ /9,10/.

Скорость детонации октогена 9124 м/сек при плотности 1,84 г/см^3.

Скорость горения октогена невелика и практически не зависит от плотности заряда, что видно из данных табл.9 /46/.

Таблица 9

P атм	Скорость горения, г/см^2 сек	
	ρ= 1,66 г/см^3	ρ= 1,02 г/см^3
12,5	0,489	0,48
52	1,48	1,43
154	3,91	3,31
205	5,20	5,13

При определении чувствительности к удару β-модификация октогена дает 50% взрывов при падении 5 кг груза с высоты

Стабилизацию производят длительным кипячением водной суспензии β-формы октогена, полученной после отгонки ацетона. Во время кипячения нестабильные соединения разлагаются. После этой процедуры продукт охлаждают, фильтруют и сушат. Сухой продукт содержит 30–40% гексогена и 60–70% октогена.

Разделение основано на значительно большей (в 1 раза) растворимости гексогена чем октогена в ацетоне. Растворимость октогена в ацетоне составляет при 20°С – 2,1%, при 56°С – 4,1%. Разделение ведут путем обработки нитропродукта трехкратным количеством ацетона при 40–50°С. При этом в ацетон переходит практически почти весь гексоген и лишь небольшое количество октогена. Из отфильтрованного октогена остаток гексогена извлекают повторным растворением в ацетоне.

Обработанный таким образом и высушенный октоген имеет достаточную стабильность и температура плавления его выше 280°С. Ацетоновый маточник разбавляют водой и отфильтровывают выпавший гексоген.

Выделение гексогена снижает себестоимость октогена.

Выход чистого октогена по этому способу составляет 50–55% по уротропину.

Взят ряд патентов на различные варианты синтеза октогена и конструкцию реактора /70/. Предлагается способ получения октогена с применением в качестве катализатора трехфтористого бора, обеспечивающего выход продукта 90–98% при чистоте 80–90% /71/. Наряду с работами /31,65/, где предлагают вводить параформальдегид в реакционную массу для повышения выхода октогена, существует патент на использование параформальдегида в качестве стабилизатора /63/. При этом выход октогена достигает, по утверждению автора, 98% при чистоте более 90%.

В патенте /70/ приводится описание схемы установки для получения октогена, в которой за счет автоматического регулирования и специального борудования создается возможность получения октогена практически непрерывным способом.

При обычном непрерывном процессе октоген получается загрязненным примесями гексогена и промежуточного предшествующего соединения – динитропентаметилентетрамина. Предлагаемый способ заключается в [illegible]вательной непрерывной подаче реагентов определенными порциями, обеспечивающими наиболее благоприятные соотношения между средой и реагентами на различных стадиях процесса. Отмеривание необходимых количеств и подключение их слива в реактор осуществляется автоматически с помощью специального устройства, связанного с мерника ми и аппарат ом прямой и обратной связью.

На рис.8 схематично представлено (*а*) устройство установки и (б) метод слива компонентов через ряд труб, снабженных кранами.

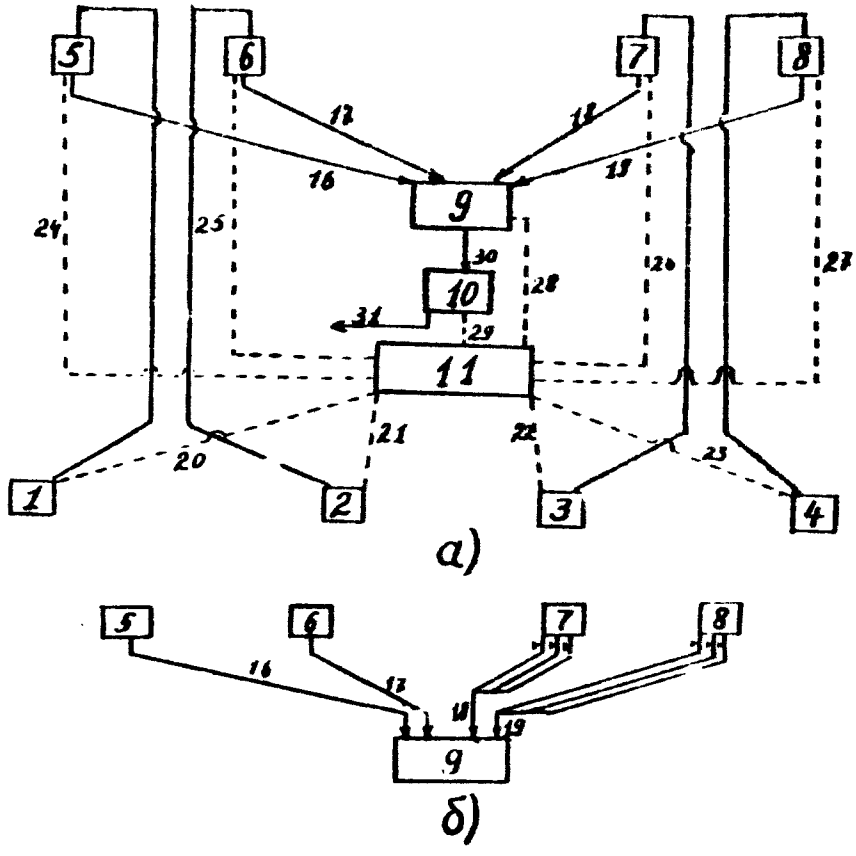


Рис. 8 а) Схема получения октогена; б) схема порядка дозировки компонентов в реактор:
1,2,3,4 – хранилища ледяной уксусной кислоты, раствора гексамина в уксусной кислоте, раствора H_4O_3 в HO_3 и уксусного ангидрида, соответственно; 5,6,7,8 – баки питания; 9 – реактор; 10 – аппарат для выдержки; 11 – управляющее устройство; 12,13,14,15 – трубы для подачи компонентов из хранилища в баки питания; 16,17,18,19 – трубы для подачи компонентов в реактор; 20,21,22,23 – электропроводка, связывающая сигнализирующие и исполняющие механизмы хранилища с управляющим устройством; 24,25,26,27 – то же для баков питания; 28,29 – то же для реактора и аппарата для выдержки; 30 – труба для спуска нитромассы из реактора; 31 – труба для спуска нитромассы из аппарата для выдержки

Хранилища (содержащие запас на 20 часов работы) содержат 1 – ледяную уксусную кислоту, 2 – уксуснокислый раствор гексамина (38% гексамина и 62% ледяной уксусной кислоты), 3 – азотнокислый раствор нитрата аммония в концентрированной азотной кислоте (43,6% NH_4NO_3 и 58,4% HNO_3) и 4 – уксусный ангидрид.

Хранилища соединены трубами (сплошные линии) 12, 13, 14, 15 с баками питания 5,6,7,8 для подачи в них соответствующих компонентов и электроприборами, соединенными электропроводкой (пунктирные линии) 20,21,22,23 с управляющим устройством 11. Электроприборы на основании сигналов, посылаемых из 5,6,7,8 по электропроводке 24,25,26,27 в устройство 11 подключают подачу компонентов в баки питания (5,6,7,8). Как только сигнал о заполнении баков 5,6,7,8 по электропроводам 24,25,26,27 достигает управляющего устройства 11, оттуда поступает команда по электропроводу 24 к баку 5 для слива уксусной кислоты в реактор 9. Затем следует слив уксусного ангидрида из бака 8 в реактор 9 (количество уксусного ангидрида должно обеспечить содержание его в нитромассе 3–5%). Температуру в реакторе устанавливают $45\pm2^{\circ}C$ и из бака 6 начинают слив раствора гексамина в уксусной кислоте, который производят в несколько приемов. Одновременно также в несколько приемов сливают 40% уксусного ангидрида и 40% раствора нитрата аммония в азотной кислоте. Затем массу перемешивают 5–10 минут и приступают ко второй завершающей стадии реакции.

Во второй стадии процесса остаток содержимого баков 7 и 8 сливают в реактор порциями по разным трубам (рис.8б), под действием сигналов, обменивающихся с управляющим устройством 11. Первые порции сливают медленно, чтобы избежать резкого повышения температуры, затем слив ускоряют. Во время переключения сливных труб, подскочившая выше нормы температура успевает выровняться за счет охлаждения. Оба компонента сливают одновременно и порционально и поэтому добавление заканчивается почти одновременно. Последовательность добавлений осуществляется автоматически по программе, передаваемой центральным устройством по электропроводам 26 и 27.

В момент окончания второй, завершающей нитрации, сигнал переходит по электропроводу 28 в управляющее устройство 11, которое, передавая сигнал в реактор 9, регулирует слив содержимого реактора по трубе 30 в аппарат 10 для выдерживания реакционной массы.

После выдержки (45–60 мин.) октоген из аппарата 10 по команде в результате обмена сигналами по электропроводу 29 с управляющим устройством 11 сливают по трубе 31 для последующей обработки, например, очистки или конверсии в β-модифика-

цию. Сигнал, управляющий затвором сливной трубы 30 аппарата выдержки 10, управляет также возобновлением цикла.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ОКТОГЕНА И ГЕКСОГЕНА ИЗ УРОТРОПИНА

Схема Бахмана

Бахман /2/ установил, что уротропин в условиях уксусноангидридного метода может подвергаться двум различным типам расщепления:

I - получение смеси веществ с тремя аминными атомами азота - гексоген и линейный тринитрамин (1,7-диацетокси-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептан);

II - получение смеси веществ с четырьмя аминными атомами азота - октоген, динитропентаметилентетрамин и линейный тетранитрамин (1,8-диацетокси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазанонан) /см. схему 1./.

Первому типу расщепления благоприятствует высокая кислотность среды и повышенная активность нитрующего агента. Суммарное влияние активности нитрующего агента и присутствия нитрата аммония на характер образующихся продуктов представлено в табл.10.

Таблица 10

Влияние активности нитрующего агента и наличия нитрата аммония на структуру продуктов реакции

Кислотность или активность нитрующего агента	Нитрат аммония	
	присутствует	отсутствует
высокая	гексоген	линейный тринитрамин
низкая	октоген	линейный тетранитрамин

В той же работе /2/ был предложен механизм дальнейших превращений образующегося на первой стадии ДПТ /см.схему II/.

Для подтверждения предложенного механизма было предпринято исследование процесса нитролиза уротропина в присутствии нитрата аммония с изотопом азота (N^{15}) в группе аммония ($N^{15}H_4NO_3$) /12/.

При смешении компонентов происходит изотопный обмен аминного азота между нитратом аммония и уротропином, который полностью завершается в процессе образования ДПТ. Полученные гексоген и октоген содержат изотопа N^{15} больше, чем его находилось в уротропине в результате изотопного обмена, что свидетельствует о непосредственном участии молекул нитрата аммония в образовании гексогена и октогена. При этом содержание изото-

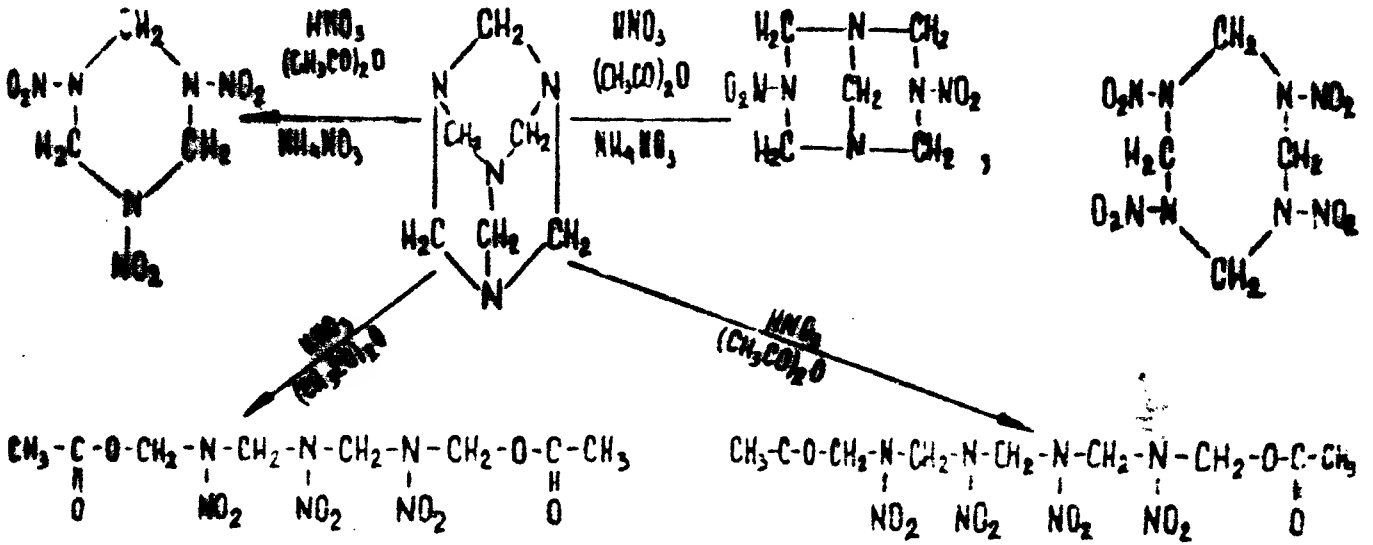


Схема Бахмана 1. Образование гексогена и октогена

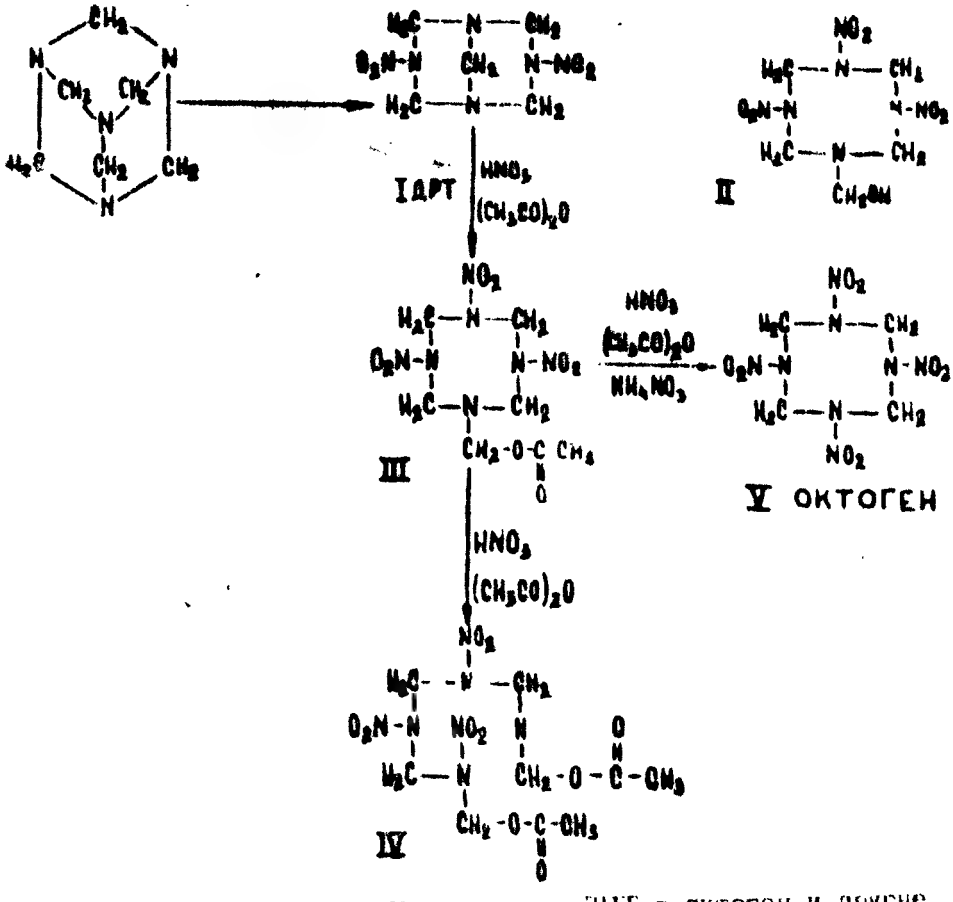


Схема Бахмана П. Пр[illegible] ра[illegible]ние ГДПТ в октоген и другие продукты

па N^{15} в гексогене достигает 37%, а в октогене только 15%, что свидетельствует, по мнению авторов /2/, о малой роли реакции с участием нитрата аммония в синтезе октогена.

При введении $N^{15}H_4NO_3$ в реакцию с ДПТ, последний обменивает из четырех атомов азота только два, которые не связаны с NO_2 - группами /72/. Дальнейшее превращение меченого ДПТ в гексоген и октоген в присутствии $N^{15}H_4NO_3$, не сопровождается увеличением содержания в них N^{15}. Добавление формальдегида приводит к увеличению общего выхода гексогена и октогена и повышению содержания в них N^{15}, что свидетельствует о взаимодействии CH_2O с H_4NO_3.

Схема Эпштейна и Уинклера

Эпштейн и Уинклер / 68/ исследовали метод Бахмана /3/ и нашли, что при снижении количества NH_4NO_3 уменьшается выход гексогена и увеличивается выход октогена, который им удалось довести до 40%. Результаты этих экспериментов показаны на рис. 8, откуда видно, что наибольшее количество октогена образуется, когда реагируют 2 моля нитрата аммония с 1 молем уротропина.

Процесс проводят путем смешения предварительно приготовленных растворов уротропина в уксусной кислоте и нитрата аммония в азотной кислоте с уксусным ангидридом при молярном соотношении компонентов:

$$C_6H_{12}N_4 : NH_4NO_3 : HNO_3 : (CH_3CO)_2O = 1 : 2 : 4 : 7.$$

Реакция протекает по следующему уравнению:

$$2C_6H_{12}N_4 \cdot 2CH_3COOH + 4NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3 + 12(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 3(CH_2NNO_2)_4 + 28CH_3COOH.$$

Авторы полагают, что уротропин превращается, по крайней мере, в два промежуточных соединения, причем из одного можно получить и гексоген и октоген, тогда как из другого получается только гексоген. Так, при более поздием добавлении NH_4NO_3, выход гексогена составляет не более 30%, в тоже время задержка ввода NH_4NO_3 на выходе октогена не отражается.

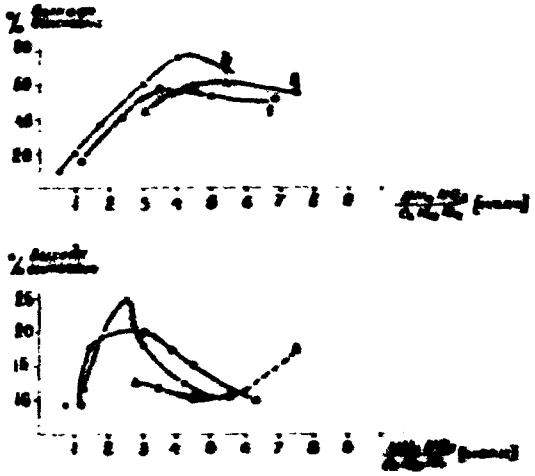


Рис. 9. Влияние количества NH_4NO_3 на выход гексогена и октогена

№ кривой	Молярные соотношения			
	CH_3COOH	HNO_3	$(CH_3CO)_2O$	$C_6H_{12}N_4$
1 o	194	5,2	20	1
2 ▲	194	9,5	20	1
3 ●	104	5,2	20	1

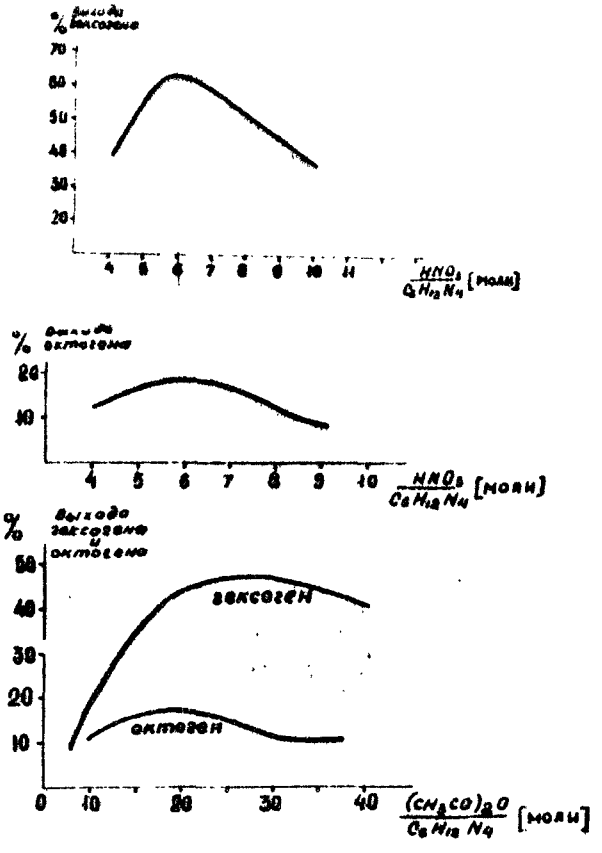


Рис. 10. Влияние количества HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ на выход гексогена и октогена

Оптимальный выход гексогена – 70% на расчета:

$$C_6H_{12}N_4 \longrightarrow 2C_3H_6(NNO_2)_3$$

имеет место при молярном соотношении

$$C_6H_{12}N_4 : NH_4NO_3 : HNO_3 : (CH_3CO)_2O = 1 : 2{,}7 : 5{,}2 : 20.$$

Дальнейшее увеличение количества NH_4NO_3 на выход гексогена практически не влияет. Оптимальный выход октогена – 25%

$$C_6H_{12}N_4 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_4$$

при тех же соотношениях $C_6H_{12}N_4$, HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ имеет место в присутствии 2,8 молей NH_4NO_3.

Количество азотной кислоты оказывает значительное влияние на выход гексогена и октогена. При соотношении:

$$C_6H_{12}N_4 : (CH_3CO)_2O : NH_4NO_3 = 1 : 20 : 3$$

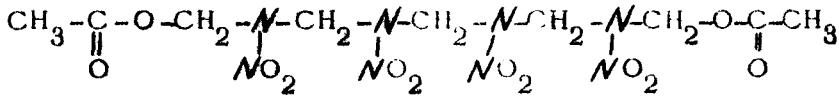
оптимальный выход обоих продуктов получается в присутствии 6 молей HNO_3 (рис. 1)). Одновременное увеличение количества NH_4NO_3 сдвигает оптимальный выход гексогена и октогена к более высоким значениям (рис. 9).

С увеличением количества $(CH_3CO)_2O$ растет выход гексогена и для соотношения:

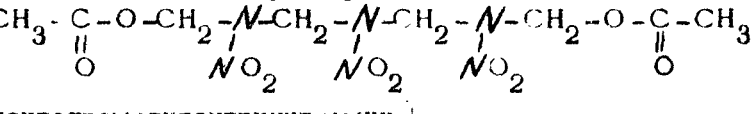
$$C_6H_{12}N_4 : HNO_3 : NH_4NO_3 = 1 : 5{,}2 : 3$$

достигает максимума при 15–20 молях $(CH_3CO)_2O$. Дальнейшее увеличение количества $(CH_3CO)_2O$ не приводит к повышению выхода гексогена. Выход октогена имеет максимум при 15 молях $(CH_3CO)_2O$ (рис. 10). На основании исследований предложена следующая схема нитролиза уротропина азотной кислотой в присутствии нитрата аммония и уксусного ангидрида (рис. 11) /69/.

Этапы 5 и 6 регулируют скорость образования гексогена и октогена. Если этап 5 устраняется путем замедления реакции присоединения нитрата аммония, то происходит образование линейных продуктов, снижения же расхода азотной кислоты не наблюдается, так как линейные продукты содержат такое же число нитрогрупп, как гексоген и октоген:



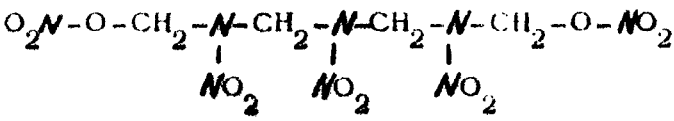
диацетоксипентаметилентетранитрамин и



диацетокситетраметилентринитрамин.

Замена уксусного ангидрида ангидридом азотной кислоты приводит к образованию, наряду с гексогеном, диацетокситетра-

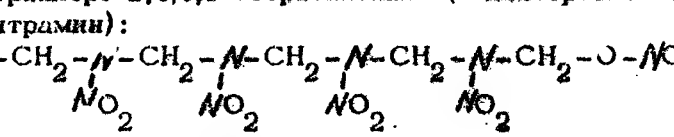
метилентринитрамина /58/:



Некоторым доказательством этой схемы могут служить следующие опыты и рассуждения.

При обработке динитрата уротропина уксусным ангидридом в течение четырех дней получается ДПТ /58/, нитролиз последнего смесью HNO_3 и NH_4NO_3 (с молярным соотношением 1,78 : 1) при 25°С и последующем нагревании до 70–75°С приводит к образованию смеси из 52% гексогена и 17% октогена. Изменение соотношения между HNO_3 и NH_4NO_3 до 1 : 1 увеличивает выход гексогена до 57%, а выход октогена соответственно уменьшается /59/. Образование этих веществ соответствует схеме: (см. схему Ш)

В тех случаях, когда нитрат аммония в этих нитрующих смесях заменяют ангидридами (N_2O_5 или $(CH_3CO)_2O$), получаются соединения с открытой цепью – полиметиленнитрамины с этерифицированными концевыми группами, например: 1,8-динитрооксси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонан (динитрооксипентаметилентетранитрамин):



которое при действии раствора ацетата натрия в уксусной кислоте превращается в 1,8-диацетокси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонан, полученный ранее Беннетом и др. /73/.

Образование октогена в присутствии нитрата аммония в растворе системы HNO_3 – $(CH_3CO)_2O$ означает, что NH_4NO_3 либо облегчает удаление формальдегида, либо причаствует этерификации. Эти эффекты по-видимому, взаимосвязаны. Так, например, известно, что нитрат аммония растворяется в этой смеси, то температура должна быть повышена до 60–70°, чтобы азотная кислота вступить в реакцию этерификации или нитролиза. По-видимому, необходимо и для отщепления формальдегида.

Схема Райта

Уксусноангидридный метод синтеза дает почти удвоенный выход гексогена и полуторный выход октогена по уротропину. Механизм образования второй молекулы гексогена или октогена еще недостаточно ясен, так как не поддается прямому исследованию вследствие сложности синтеза. Процесс проводят путем одновременного смешения трех компонентов, два из которых пред-

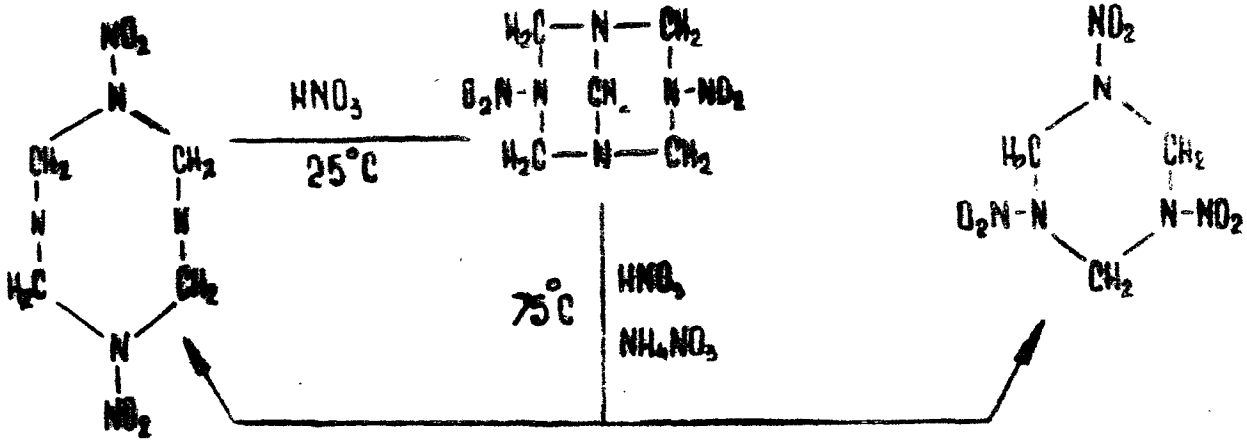


Схема Ш. Разложение ДПТ (Эпштейн и Уинклер)

ставляют собой заранее приготовленные растворы. Основываясь на работе Бауэра /74/, доказавшего возможность образования уротропина из формальдегида и аммиака в кислой среде, Уинклер /75/ провел синтез динитрата уротропина из параформальдегида и нитрата аммония в кислой среде, показав тем самым, что вторая молекула гексогена может образоваться в уксусной кислоте из нитрата аммония и формальдегида.

На основании этих работ, а также своих многочисленных исследований Райт /76/ выдвинул гипотезу, что в указанных условиях может идти как нитролиз так и ацетолиз уротропина, при этом только первый приведет к образованию гексогена и октогена. Успех синтеза нужных продуктов обеспечивается точной регулировкой подачи реагентов, сводящей к минимуму ацетолиз и ацетилирование. Это условие особенно важно при ресинтезе молекул гексогена или октогена. В присутствии избытка уксусного ангидрида, получающийся при нитролизе формальдегид будет превращаться в метилендиацетат и не сможет участвовать в ресинтезе динитрата уротропина.

Для исключения реакции ацетолиза большое значение имеет и температура. Низкая температура благоприятствует образованию побочных продуктов за счет снижения выхода октогена или гексогена.

Схема нитролиза уротропина по Райту имеет следующий вид./см. схему 1У/.

Согласно представленной схемы реакция начинается с образования моно или динитрата уротропина. Далее превращение его идет по двум основным путям: 1) нитролиз по связям аа', которому благоприятствует исходное состояние уротропина в виде мононитрата и 2) нитролиз по связям вв', которому благоприятствует исходное состояние уротропина в виде динитрата.

Нитролиз по связям аа' проходит в мягких условиях (в среде уксусной кислоты) и ведет к преимущественному образованию ДПТ, превращающемуся в дальнейшем при разрыве связи ж ж' в октоген и при разрыве связи ди в диацетат-1,9-дигидрокси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонана. Если получается не эфир, а спирт, то он распадается, образуя формальдегид, который с нитратом аммония может дать исходный мононитрат уротропина, и круг таким образом замыкается.

Нитролиз по связям вв' проходит в более жестких условиях, он возможен и при нитролизе одной концентрированной азотной кислотой. Первичный продукт нитролиза, который при дальнейшем распаде по связи е образует гексоген, а по связи к дает спирт, который может либо превратиться в эфир, либо деметилироваться и дать гексоген или линейные продукты. Последние в конечном итоге распадаются до формальдегида, и круг снова может замк-

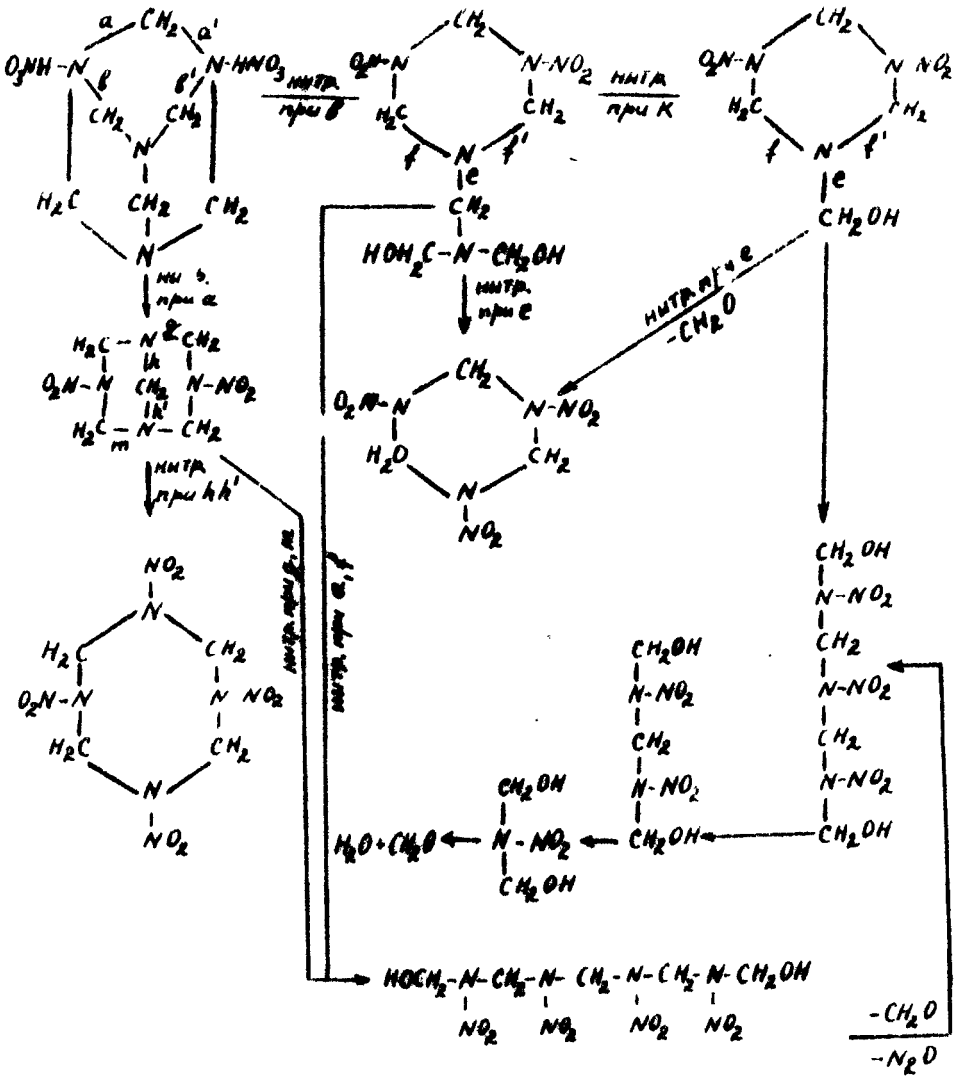


Схема 1У. Нитролиз уротропина по Райту

нуться.

Опыты Кастории /82/ с мечеными C^{14} в уротропине и формальдегиде и N^{15} в NH_4NO_3 /72/, показавшие, что ДПТ подвергается неселективной дегидратации на фрагменты, которые затем превращаются в октоген и гексоген, не противоречат схеме нитролиза и ресинтеза, предложенной Райтом.

СТАБИЛИЗАЦИЯ И ОЧИСТКА ОКТОГЕНА

Стабилизация

В описанных способах синтеза, как правило, октоген выпадает из реакционной массы в виде мелких кристаллов высокочувствительной α-модификации с примесью еще более чувствительных кристаллов γ- и δ-модификаций.

В /77/ предложен способ превращения указанных модификаций октогена в стабильную и менее чувствительную β-модификацию. Для этого октоген, отделенный от отработанной кислоты, суспензируют в безводной уксусной кислоте и вносят порциями в отработанную кислоту (1 часть в 6 частей). Полученную смесь нагревают при 100°С до полного растворения октогена, затем охлаждают до 30°С, вносят следующую порцию суспензии, снова нагревают и повторяют эти операции до полной обработки всей суспензии.

В /78/ также предложен способ перевода октогена в β-модификацию. С этой целью горячий раствор октогена-сырца в ацетоне или другом растворителе охлаждают до 20-35°С, вносят затравку кристаллов β-модификации и добавляют воду. Растворитель отгоняют, охлаждают оставшуюся массу до 30-40°С и отфильтровывают β-форму октогена.

В /79-82/ также предлагают перевод октогена в β-форму в присутствии агломерирующих добавок (н-бутилацетат, изобутилацетат, циклогексанол) для улучшения фильтруемости. Указанные патенты различаются между собой режимом обработки.

Предложен /83-85/ [illegible]ния мелких кристаллов октогена, сопровождающийся [illegible], путем дросселирования суспензии [illegible] в перегретой [illegible]ей его жидкости. Отделение мелких частиц от крупных /84/ производят в циклонном сепараторе (дана схема аппарата). После [illegible]деления из суспензии кристаллы могут быть подвергнуты [illegible]рации, например, смесью н-бутилацетата с диоктилфталатом. Обработанный таким образом октоген обладает меньшей чувствительностью к удару. Указанные методы не гарантируют полной очистки октогена.

Очистка

Очистка октогена от гексогена и других примесей может быть осуществлена двумя методами. Первый основан на большей устойчивости октогена к действию щелочей /26/, другой – на разной растворимости октогена и гексогена в 55% азотной кислоте, 2-нитропропане или других растворителях.

В патентной литературе имеются примеры очистки октогена от гексогена кристаллизацией его из диметилсульфоксида, ацетона, ацетонитрила и циклогексанола. По этим данным дважды перекристаллизованный продукт содержит не менее 99% и больше октогена.

Высокая степень очистки октогена может быть достигнута переводом его в труднорастворимые комплексные соединения при обработке диметилформамидом, диметилацетамидом, диметиланилином. Отфильтрованный от маточника комплекс разрушают водой / 28,37, 86/.

АНАЛИЗ ОКТОГЕНА

Качественное определение

В /57/ дан краткий обзор методов анализа системы октоген-гексоген. Октоген может быть обнаружен, подобно нитратам и нитраминам (гексоген), раствором дифениламина или дифенилбензидина в серной кислоте. Пробный образец помещают на белую пластинку и обрабатывают каплей раствора дифениламина в 88% серной кислоте (на холоду). В присутствии нитратов и гексогена через одну минуту появляется голубое окрашивание, окраска появляется через 5 и более минут /88/, если присутствует только октоген.

Октоген в отличие от гексогена определяют путем растворения образца в избытке дифенилметилформамида с последующим выпариванием избытка растворителя. Появление коричневой окраски при нагревании с HCl и последовательном добавлении $CuSO_4$, NH_4OH, CS_2 и бензола указывает на присутствие октогена /28,37/.

Раствор октогена в концентрированной серной кислоте приобретает красно-фиолетовую окраску в присутствии ионов двухвалентного железа /89,90/.

Октоген может быть также определен по его инфракрасной спектрограмме и рентгенограмме /16,64,91,92/, спектрофотометрически /93,94/ и колориметрически /95/.

В /96/ дано определение α и γ-модификаций в β-модификации методом инфракрасной спектрометрии.

Количественное определение

Количественное определение октогена по /97,98/ основано на восстановлении его $CrCl_3$ в растворе диметилформамида и HCl. Метод пригоден для определения микроколичеств октогена. Октоген в присутствии гексогена может быть определен следующими методами: по Скаллиону /28,99/ октоген отделяют от гексогена в виде молекулярного комплекса с диметилформамидом.

Удовлетворительные результаты дает определение показателя преломления в дифференциальном рефрактометре образца, растворенного в нитрометане /68/.

Лучшие результаты, позволяющие определить в октогене примесь гексогена от 0,05% до 5%, дает хроматографический анализ /100-105/.

Разработан потенциометрический анализ октогена и гексогена /106-107/.

Описаны методы анализа октогена в присутствии различных добавок, например, поли(2,2-динитропропилакрилата) /108/, оксамида /109/, вольфрама /110/.

Количество гексогена в октогене может быть определено термическим анализом по точке плавления смеси октоген-гексоген (рис.12) /4,65/. Нижняя линия этой диаграммы представляет собой первое наблюдаемое размягчение образца, а верхняя отмечает исчезновение кристалла (табл.11).

Таблица 11

Интервалы плавкости смеси октоген-гексоген

% НМХ в RДХ	Температура, °С (интервалы плавкости)	% НМХ в RДХ	Температура, °С (интервалы плавкости)
0	203,3 - 205	30	187 - 193,5
1	200,8 - 204	40	187,5 - 198,5
4	196 - 203	60	198,5 - 239,5
10	188,5 - 198	70	222,5 - 260,5
20	189 - 196,5	80	264 - 270
		100	279,5 - 280

ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ОКТОГЕНА

Американские военные требования к октогену и методы его испытаний приведены в /99/. Октоген должен быть в виде β-модификации, что фиксируется спектрофатометром. Температура плавления 270°С. Нерастворимый в ацетоне остаток не должен превышать 0,03%.

Октоген по степени измельчения разделяют на 6 классов

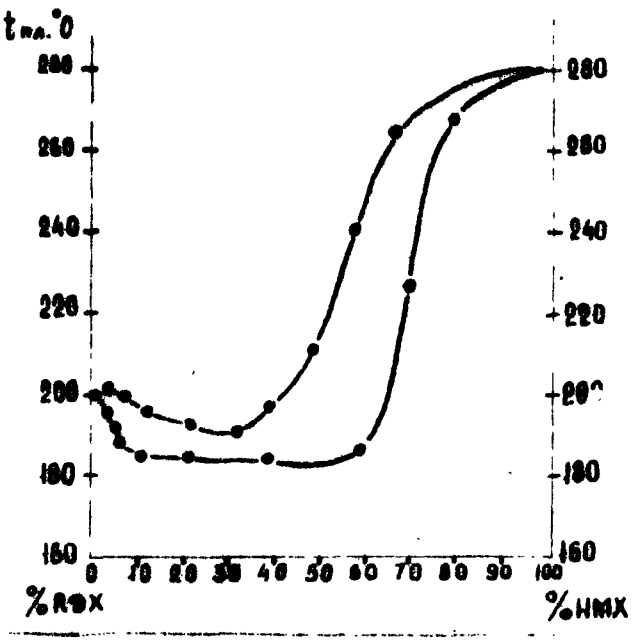


Рис. 12. Кривые, показывающие пределы плавления смесей RDX с HMX

(от A до F). Самые крупные кристаллы остаются на сите № 12, самые мелкие проходят через сито № 325.

Кислотность октогена по уксусной кислоте не выше 0,02%.

Транспортируют октоген в водонепроницаемых мешках (резиновых, прорезиненных, пластиковых) в форме пастообразной смеси или в брикетах, содержащих не менее 10% раствора, состоящего из 40% весовых единиц изопропилового спирта и 60% воды.

ПРИМЕНЕНИЕ ОКТОГЕНА

Октоген в последние годы находит применение в первую очередь как мощное термостойкое взрывчатое вещество, которое не изменяет своих свойств при температуре 210–220°С. В США /1/ его применяют при температуре до 210°С, в Венгрии /111/ до 220°С.

Октоген используют как термостойкое ВВ в Венгрии при бурении глубинных скважин* и взрывных работах при дроблении горячих слитков, разгрузке и ремонте до единых печей. В США его применяют в военных объектах как в виде самостоятельных зарядов, так и в смеси с тротилом (октолы); применяют октоген также в качестве окислителя в твердых ракетных топливах и артиллерийских порохах /1,112/. Однако стоимость его еще очень высока, так в 1962г. 1т октогена стоила 10–12 тысяч долларов /67/.

Недавняя публикация в японском журнале /113/ свидетельствует о большом интересе в этой стране к октогену и подчеркивает широкие перспективы его использования.

Заявлен ряд патентов по использованию октогена как компонента высокоэнергетического пороха /114/, взрывчатого состава для снаряжения противотанковых ракет /115/, для получения клейких взрывчатых составов, предназначенных для взрывной обработки металлов /116,117/, для получения пластичных взрывчатых составов /118–122/, для получения водонаполненных ВВ, желатинированных ВВ, работающих при температурах до 65°С /123,124/; для получения композиций с нитроцеллюлозой /125–128/, для получения высокобризантных взрывчатых смесей /129/, для получения составов с полимерной связкой /130–132/, и термостой-

*При перфорации глубинных нефтяных скважин используют увеличение чувствительности октогена за счет превращения его в δ – модификацию при высокой температуре. В горячих скважинах октоген вследствие увеличения чувствительности легче инициируется чем при обычной температуре и цепь взрыва работает более надежно.

Литература

I.B.T.Fedoroff, Encyclopedia of Explosives and Related Items, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey, USA, PATR 2700, v.3, p.c605-c6II, 1966.

2. W.E.Bachmann, W.J.Horton, E.L.Jenner, M.".MacNaughton, L.B.Scott, J.Am.Chem.Soc., 73,2769-277I (1951).

3. H.Fischer, Cher.Ber., 82, I92 (1949).

4. F.J.Brockman, D.C.Downing, G.F.Wright, Can.J.Res., 27B, 469-470 (1949).

5. J.R.Johnson, Cornell University, Report on "Crystallographic Studies of RDX, HMX and Related Compounds", Division B, National Defense research committee of Scientific research and Development, OS"D N 694, Serial N 289, July I5, I942(цит. по I).

6. G.F.Wright, Toronto Report, CE I2, Sept. I-15, I94I (цит. по I).

7. R.E.Kirk, D.F.Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience, New-York, v.6, 4I. I95I.

8. E.Aristoff, J.A.Graham, R.H.Meen, G.S.Meyers, G.F.Wright, Can.J.Res., 27B, 520 (1949).

9. J.T.Rogers, "Physical and Chemical Properties of RDX and HMX", Holston Defense Corp. Control, Report 20-P-26A, 1962 (цит. по I).

I0. W.R.Tomlinso , U.E.Sheffield, "Properties of Explosives of Military Interest", US.AMCP 706-177, 1963 (цит. по I).

II. S.F.Sarner, "Propellant Chemistry", Reinold Publishing Co. New York, 1966.

I2. W.C.McCrone, Anal.Chem., 22, 1225-1226 (1950).

I3. T.Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives",Pergamon Press, PWN-Polish Scientific publishers, Warszawa, v.3, 117-119, 1967.

I4. H.H.Cady, A.C.Larson, D.T.Cromer, Acta Cryst, 16, 617-723 (1963).

I5. P.R.Eiland, R.Pepinsky, Z.Kristallogr.,106, 273 (1955).

I6. M.Bedard, H.Huber, J.L.Myers, C.F.Wright, Can.J. Chem., 40, 2278-2299 (1962).

I7. H.H.Cady, L.C.Smith, "Studies on the Polimorphs of HMX", Report N LAMS-2652, Los Alamos Scientific Laboratory (1961) (цит. по I и I4).

18. A.T.Bloomquist, "The Polimorphism of HMX", OSRD, Report N 1227 (цит. по I).

19. S.Livingston, "Characteristics of Explosives HMX and DPENH", PATR 1561 (1945) (цит. по I).

20. US Military Spec. MIL-H-45444A (Ord)amend 3 (1962) (цит. по I).

21. D.J.Sutton, J.Am.Chem.Soc.,2, 1105-1110 (1963).

22. T.C.Castorina, J.Haberman, US Gov. Res. and Develop Repts., 67, N 15, 132 (1967).

23. J.Haberman, T.C.Castorina, NASA, Doc N 63-23115 (1963), C.A , 61, 6849d (1964).

24. T.C.Castorina, J.Haberman, A.E.Santana, US Gov. Res. and Develop. Repts, 41,N 6, 76 (1966).

25. C.G.Overberger, J-P.Anselme , J.G.Lombardino, "Organic compounds with Nitrogen - Nitrogen bonds", Roland Press Comp. New York, p.111,1966.

26. S.Epstein, C.A.Winkler, Can. J.Chem., 29, 731-735 (1951).

27. A.H.Castelli, D.J.Cragle, J.E.Kedericks, C.A., 60, 8699b, (1964).

28. H.J.Scullion, J.L.Corbett, J.Lewis, J.McCormack, Chem. a Ind., 35, 1463 (1963).

29. W.Selig, Explosivstoffe, 15, 76-88 (1967).

30. W.S.George, H.H.Cady, R.N.Rogers, R.K.Rohwer, Industr. Engng. Chem. Product Res. and Develop., 4, N 3, 209-214 (1965).

31. A.J.B.Robertson, Trans. Farad. Soc., 45, 85 (1949).

32. E.K.Rideal, A.J.B.Robertson, Proc. Roy. Soc. London A 195, 135-150 (1948).

33. A.J.B.Robertson, Trans. Farad. Soc., 44, 977-983 (1948).

34. M.A.Cook, "The Science of High Explosives", New York, Reinhold Publishing Co., 1958.

35. R.C.Weast, S.M.Selby, C.D.Hodgman, "Handbook of Chemistry and Physics", Cleveland, Chemical Rubber Publishing Co., 1964.

36. B.Suryanarayana, R.J.Graybuch, XXXVI Congres International de chimie industrielle, Bruxelles, Sept. 1966, Gr. X-S24.

37. H.J.Scullion, J.Lewis, Ren, Talanta, 13, N 8, 1201-1202 (1966).

38. M.S.Urizar, E.D.Loughran, J.C.Smith, Explosivstoffe, 10, 55 (1962).

39. J.F.Mallay, H.J.Prask, J.Cerny, Nature, 203, N 4944, 473-476 (1964).

40. J.Wilby, Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives, Stockholm, May 22-23, 1967, ed. by Hansen, p.51-66.

41. G.Krein, Explosivstoffe, 8, 205-220 (1965).

42. R.N.Rogers, Microchemical Journal, 5, N 1,91-99 (1961), Ind. Eng.Chem.Prod.Res.Develop., 1, N 3, 169 (1962).

43. M.M.Jones, H.I.Jackson, Explosivstoffe, 9, 177-179 (1959).

44. J.W.Fraser, K.Ernst, Explosivstoffe, 12, 4-9 (1964).

45. H.Henkin, R.McGill, Ind.Eng.Chem., 44, 1391 (1952).

46. J.W.Taylor, Comb. and Flame, 6, N 2 103-107 (1962).

47. P.W.Linder, Trans. Farad. Soc., 57, 1024-1030 (1961).

48. C.E.McKnight, M.Boer, Picatinny Arsenal, Dover, N.J., Sci., Tech, Aerospace Rept., 3(4), 675 (1965), C.A., 63, 11235f (1965).

49. M.L.Wilkins, B.Squier, B.Halperin, Univ. of California, Livermore, Symp. Combust., 10th Univ. Cambridge, Eng. (1964), 766-777(1965), C.A., 64, 1891g (1966).

50. J.B.Ramsay, A.Popolato, Los Alamos Sci. Lab., AEC. Accession N 42206, Rept. N LA-DC-6992, C.A., 64, 17346f (1966).

51. L.C.Smith, Explosivstoffe, 15, 106-110 (1967).

52. "Chemistry. Science in the World War" ed. by W.A.Hayes, Little Brown and Company, Boston, v.IV, p.35-45, 1948.

53. W.E.Bachmann, OSRD, Report 1981, (Nov. 1943) (цит. по I).

54. R.Robbins, Rept. RR-GC-149 (1958) (цит. по I).

55. F.C.Whithmore, OSRD, Rept. 652 (June 1942), (PB3077b) (цит. поI).

56. R.Connor et all, OSRD, Rept. 1711 (Aug. 1943) (цит. по I).

57. W.E.Bachmann, J.C.Sheehan, J.Am.Chem.Soc., 71, 1842 (1949).

58. W.J.Chute, D.C.Downing, A.F.McKay, G.C.Myers, G.F.Wright, Can.J.Res., 27B, 218-234 (1949).

59. A.F.McKay, H.H.Richmond, G.F.Wright, Can.J.Res., 27B, 462-467 (1949).

60. Англ. пат., № 615419 (1945), № 615793 (1949), C.A., 43, 9079h (1949).

61. J.P.Picard, XXXVI Congres International de chimie Industrielle, Bruxelles, Sept., 1966, Gr.X-S24, p.470.

62. T.C.Castorina, F.S.Halahan, R.J.Graybush, J.V.Kaufman, R.S.Helf, J.Am.Chem.Soc., 82, 1617-1623 (1960).

63. Пат. США, № 2983725, (1961) , каталог ВИНИТИ, 20I2b 2909p.

J.P.Picard, Chem. Zentr., 135, N II-2859, 278 (1964).

64. M.Schwartz, L.A.Mark, Anal. Chem., 38, 610 (1966).

65. Пат. США, № 2678927, (1954), C.A., 49, 7606h (1955

66. W.E.Bachmann, E.L.Jenner, J.Am.Chem. Soc., 73, 2773 (1951).

67. R.Bassa, T.Kompolthy,"Magyar kem. lapja", 21,N 10, 512-517 (1966), РЖХим, 1967, 16Н841.

68. J.P.Picard et al., PATH 2059 (1954) (цит. по I).

69. S.Epstein, C.A.Winkler, Can. J.Chem., 30, 734-742 (1952).

70. Франц. пат. N 1476116 (1967), Bulletin officiel, N 15 (7.4. 1967).

71. Пат. США, N 2941994 (1968), каталог ВИНИТИ, 10117, 3284р.

72. T.C.Castorina, J.L.Autera, Ind. Eng. Chem., 4, N 3, 170-176 (1965).

73. G.M.Bennet, J.C.D.Brand, G.Williams, J.Chem.Soc., 1946, N 10, 869-875.

74. E.Baur, W.Luetschi, Helv. chim acta, 24, 754 (1941).

75. A.Gillies, A.L.Williams, C.A.Winkler, Can.J.Chem., 29, 371 (1951).

76. G.F.Wright, The chemistry of nitro and nitroso groups, edit. by H.Fewer. Interscience publisher, New York-London-Toronto, v. I, p. 660-666, 1969.

77. Пат. США, N 3133054 (1964), Official Gasette 802, N 2, 530 (1964).

78. Франц. пат. № 1463470, (1966) РЖХим, 1968, 4Н807П.

79. Пат. США, № 3239502 (1966), РЖХим, 1967, 20Н57П.

80. Англ. пат., № 1088043 (1967), РЖХим, 1969, 6Н811П.

81. Пат. США, № 3351585 (1967), РЖХим, 1969, 7Н743П.

82. Англ. пат., № 1088042 (1967), РЖХим, 1969, 1Н709П.

83. Франц. пат., № 1346889 (1963), РЖХим, 1965, 8Н518П.

84. Пат. США, № 3239502 (1966), РЖХим, 1967, 20Н576П.

85. Бельг. пат., № 628440 (1963), РЖХим, 1967, 5Н626П.

86. Пат. США, № 3304300, (1967), РЖХим, 1969, 2Н717П.

87. H.Schubert, F.Volk, H.Roszinski, Explosivstoffe, 14, 265-273 (1966).

88. T.M.Finne, H.J.Yallop, Analyst, 82, 653 (1957).

89. S.Semel, M.A.Lacetti, M.Roth, Anal. Chem., 31, N 6, 1050-1052 (1959).

90. J.Šimiček, Anal. Chem., 33, 260 (1961).

91. A.Werbin, US Atomic Energy Com., UCRL-5078, (1957), C.A., 53, 1920f (1959).

92. R.P.Maupo, H.S.Matsuguma, Picatinny Arsenal Tech. Rept., 2554, Nov. 1958 (цит. по 93).

93. S.Mortimer, E.A.Mark, Anal. Chem., 33, 610-612 (1966).

94. S.B.Wight, Holston Defense Corp. Kingsport, Tam. Control N 20-T-17, Ser. A, July 6, 1953 (цит. по 93).

95. M.A.Lacetti, S.Semel, M.Roth, Anal. Chem., 36, 894 (1964).

96. F.Pristera, W.E.Fridericks, M.Haliks, US Dept. Com. Office Tech., Serv., PB Rept,. 153.857, 6 (1960), C.A., 58, 12362g (1963).

97. R.G.Gutmacher et al., UCRL 6639 (1961) (цит. по I).

98. C.C.Jamison, PATR ACS-3-60 (1960) (цит. по I).

99. US Military Spec. MIL-H-45444A (Ord) amend 3 (1962) (цит. по I).

100. M.I.Fauth, G.W.Roecher, US Naval Propelnt Plant Nav Weps Rept., 8575 (1964) (цит.по I).

101. J.Hansson, Explosivstoffe, 11, 73 (1963).

I02. E.W.Malmberg, K.N.Trueblook, T.D.Wan~h, Anal. Chem. 25, 901 (1953).

I03. I.G.L.Harton, Acta. Chem. Scand., 15, 1401 (1961).

I04. S.K.Ysuda, Los Alamos, N.M., May 1962 (цит.по 93).

I05. S.K.Ysuda, R.N.Rogers, Anal. Chem., 32, 910 (1960).

I06. S.K.Sinha,R.M.Kulkarni, K.R.K~~e, Anal. Chem., 36, 894-895 (1964), C.A., 60, 1550g (1964).

I07. W.Selig, US At. Energy Com., UCRL-7873, I-9 (1964), C.A.,64, 9497f (1966).

I08. W.Selig, US At. Energy Com., UCRL-7873, I0-I9 (1964), C.A., 64, 9497g (1966).

I09. W.Selig, US At. Energy Com., UCRL-7873, 3I-36 (1964), C.A., 64, 9498c (1966).

II0. W.Selig, US At. Energy Com., UCRL-7873, 37-40 (1964), C.A., 64, 9498g (1966).

III. Robbanozsinorok, Nitrokemia Ipartelepek, Füzfögyartelep, Nitrokemia, 67-1878, Фирменный проспект Венгерской Народной Республики.

II2. R.L.Simmons, NASA, Doc. N 64-I6084, 36 pp. (1964), Sci. Tech. Aerospace Rept., 2 (7), 921-922 (1964), C.A., 60, I5672g (1964).

II3. K.Kimura, J.Industr. Explos. Soc. Japan, 29, N 5, 382-385 (I968), РЖХим, 1969, I7H700 (I969).

II4. Пат. США, № 3II7044, (I964), РЖХим, I965, I6H4II.

II5. Interavia Air Letter, 4671, 5 (I96I).

II6. Пат. США, № 3I02837 (I96I), РЖХим, I965, IOH564.

II7. Бельг. пат., № 654268 (I965).

II8. Пат. США, № 3II6I89 (I963), РЖХим, I965, I2H504.

II9. Пат. США, № 3I38501 (I964), РЖХим, I966, IH439.

I20. Пат. ФРГ, № II72589 (I966), РЖХим, I967, I7H66.

I2I. Швейцарск. пат., № 428531 (I967).

I22. Пат. США, № 3321341 (I967), РЖХим, I969, IH7I3.

I23. Пат. США, № 3235423 (I966), РЖХим, I967, I9H603.

I24. Пат. США, № 3318704О (1967) , РЖХим, 1968, 8Н749П.

I25. Пат. США, № 3285870 (1966) , РЖХим, 1967, 20Н573П.

I26. Англ. пат., № I093544 (1969) .

I27. Пат. США, № 3317367 (1967) , РЖХим, 1969, 2Н713П.

I28. Пат. США, № 3301722 (1967) , РЖХим, 1969, 3Н749П.

I29. Англ. пат., № I079583 (I964) .

I30. Англ. пат., № I08264_ (I964).

I3I. Пат. США, № 3296041 (1967) , РЖХим, I968, I8Н739П.

I32. Франц. пат., № I467939 (I966) , РЖХим, I968, I4Н800П.

I33. Франц. пат.. № I535427 (I968) .

I34. Пат. США, № 3291666 (I966), РЖХим, I968, I6Н735П.

I35. Пат. США, № 3314835 (1967) , РЖХим, I969, IН7I7П.